

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

⑫ 公表特許公報(A)

平2-500846

⑬ 公表 平成2年(1990)3月22日

⑭ Int.Cl.<sup>3</sup>

C 08 K 3/10  
B 32 B 7/02  
27/18

識別記号

KAC

庁内整理番号

G

6770-4J  
6804-4F  
6762-4F※

審査請求 未請求  
予備審査請求 未請求

部門(区分) 3(3)

(全 15 頁)

⑮ 発明の名称 包装に関する改良

⑯ 特 願 昭63-505544

⑰ 出 願 昭63(1988)7月6日

⑱ 翻訳文提出日 平1(1989)3月24日

⑲ 国際出願 PCT/GB88/00532

⑳ 国際公開番号 WO89/01012

㉑ 国際公開日 平1(1989)2月9日

優先権主張 ㉒ 1987年7月27日 ㉓ イギリス(GB) ㉔ 8717754

㉕ 発明者 コ克蘭 アレキサンダー

イギリス国、オーエックス12 オーエヌユー オックスフォードシ  
エア、ウオンテイジ、グローブ、ホークスワース クローズ 20

㉖ 発明者 フォーランド リックワース

イギリス国、エスエヌ7 7ティーエル オックスフォードシエ  
ア、ファリンドン、ロングコット、ローズ コテージ

㉗ 出願人 シーエムビー パッケージング  
(ユーケー) リミテド

イギリス国 ウスター ダブリュアル5 1イーキュー ベリー  
ウッド ウォーク ウッドサイド

㉘ 代理人 弁理士 重野 剛

㉙ 指定国 AU, BR, DK, FI, JP, KR, NO, US

最終頁に続く

請求の範囲

1. ポリマーから成り酸素捕集特性を有する組成物または該組成物の層を含有する包装用障壁において、組成物が酸化可能有機成分の金属触媒酸化により酸素を捕集することを特徴とする包装用障壁。
2. 酸素の透過度が  $10.0 \text{ cm}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{day})$  以下であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の障壁。
3. 酸素の透過度が  $2.0 \text{ cm}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{day})$  以下であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の障壁。
4. 酸素の透過度が  $0.5 \text{ cm}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{day})$  以下であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の障壁。
5. 酸素の透過度が酸素捕集特性のない場合の透過度の  $3/4$  以下であることを特徴とする請求の範囲第1項から第4項までのいずれか1項に記載の障壁。
6. 酸素の透過度が酸素捕集特性のない場合の透過度の  $1/25$  以下であることを特徴とする請求の範囲第1項から第4項までのいずれか1項に記載の障壁。
7. 前記透過度が  $23^\circ\text{C}$ 、相対湿度  $50\%$  で少なくとも  $20$  日間特定の限界またはそれ以下に維持されることを

特徴とする請求の範囲第2項から第6項までのいずれか1項に記載の障壁。

8. 前記透過度が  $23^\circ\text{C}$ 、相対湿度  $50\%$  で少なくとも  $100$  日間特定の限界以下に維持できることを特徴とする請求の範囲第2項から第6項までのいずれか1項に記載の障壁。

9. 酸素捕集特性がない場合に多くて  $50 \text{ cm}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{day})$  の透過度を有することを特徴とする請求の範囲第1項から第8項のいずれか1項に記載の障壁。

10. 酸化可能有機成分が酸化可能ポリマーであることを特徴とする請求の範囲第1項から第9項までのいずれか1項に記載の障壁。

11. 酸化可能有機成分がポリアミドであることを特徴とする請求の範囲第1項から第9項までのいずれか1項に記載の障壁。

12. 酸化可能有機成分が式  $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{アリレン}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{アルキレン}-\text{CO}-$  で表わされる単位を含有するポリマーであることを特徴とする請求の範囲第1項から第9項までのいずれか1項に記載の障壁。

13. 金属触媒がコバルト化合物であることを特徴とする請求の範囲第1項から第12項までのいずれか1項に記載の障壁。

14. 金属触媒がロジウム化合物であることを特徴とする請求の範囲第1項から第12項のいずれか1項に記載の障壁。

15. 金属触媒が銅化合物であることを特徴とする請求の範囲第1項から第12項のいずれか1項に記載の障壁。

16. 組成物が組成物に対して金属として10～300ppmの範囲の重量比の金属触媒を含有することを特徴とする請求の範囲第1項から第15項のいずれか1項に記載の障壁。

17. 組成物が組成物に対して金属として100～250ppmの範囲の重量比の金属触媒を含有することを特徴とする請求の範囲第1項から第15項のいずれか1項に記載の障壁。

18. ポリマーが正式に1個以上のフタル酸と1分子あたり少なくとも2個のアルコール性ヒドロキシ基を含有する1個以上の化合物との縮合ポリマーであることを特徴とする請求の範囲第1項から第17項のいずれか1項に記載の障壁。

19. ポリマーが正式にテレフタル酸とエチレングリコールとの縮合ポリマーであることを特徴とする請求の範囲第1項から第17項のいずれか1項に記載の障壁。

26. 酸素の透過性が $3.0 \text{ cm}^3 \text{ mm} / (\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{day})$ 以下であることを特徴とする請求の範囲第25項に記載の組成物。

27. 酸素の透過性が $0.7 \text{ cm}^3 \text{ mm} / (\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{day})$ 以下であることを特徴とする請求の範囲第25項に記載の組成物。

28. 酸素の透過性が $0.2 \text{ cm}^3 \text{ mm} / (\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{day})$ 以下であることを特徴とする請求の範囲第25項に記載の組成物。

29. 酸素捕集特性のない場合の透過性の $3/4$ 以下の透過性を有することを特徴とする請求の範囲第25項から第28項のいずれか1項に記載の組成物。

30. 前記透過性が $23^\circ\text{C}$ 、相対湿度50%で少なくとも20日間特定の限界またはそれ以下に維持されることを特徴とする請求の範囲第26項から第29項のいずれか1項に記載の組成物。

31. 酸素捕集特性のない場合に $17 \text{ cm}^3 \text{ mm} / (\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{day})$ 以下の透過性を有することを特徴とする請求の範囲第25項から第30項のいずれか1項に記載の組成物。

32. 請求の範囲第1項による障壁に関して、請求の範囲第10項から第22項のいずれか1項に記載の特色のいずれかを有することを特徴とする請求の範囲第25項

20. ポリマーがポリオレフィンであることを特徴とする請求の範囲第1項から第17項のいずれか1項に記載の障壁。

21. ポリオレフィンがポリプロピレン、またはポリエチレンであることを特徴とする請求の範囲第20項に記載の障壁。

22. 酸化可能有機成分とポリマーが単一の酸化可能ポリマーであることを特徴とする請求の範囲第1項から第17項までのいずれか1項に記載の障壁。

23. 少なくとも2層から成り、第1層が請求の範囲第1項に記載の組成物から成り、他の層がポリマーから成る組成物から成り酸素捕集特性がない場合の障壁の透過度を2以上の因子により減少させることを特徴とする請求の範囲第1項から第22項のいずれか1項に記載の障壁。

24. 少なくとも2層から成り、第1層が請求の範囲第1項に記載の組成物から成り、他の層が組成物に機械的安定性を与え、または組成物を環境または包装内容物から分離することを特徴とする請求の範囲第1項から第23項までのいずれか1項に記載の障壁。

25. ポリマー、酸化可能有機成分及び該酸化可能有機成分の酸化用金属触媒から成ることを特徴とする包装用組成物。

から第31項のいずれか1項に記載の組成物。

33. 請求の範囲第1項に記載の組成物は金属触媒を他の成分と同時に全部混合するかあるいは順次混合することによって製造され、このようにして得られた組成物から障壁または障壁の層が形成されることを特徴とする請求の範囲第1項から第24項までのいずれか1項に記載の障壁を製造する方法。

34. 金属触媒を他の成分と同時にあるいは順次混合することから成ることを特徴とする請求の範囲第25項ないし第32項のいずれか1項に記載の組成物の製造方法。

35. ポリマーから成り酸素捕集特性を有する組成物または組成物の層を含有し、 $2.0 \text{ cm}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{day})$ 以下の透過度を有し、酸素捕集特性のない場合に $50 \text{ cm}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{day})$ 以下の透過度を有する包装用障壁において、組成物が酸化可能有機ポリマーの金属触媒酸化により酸素を捕集することを特徴とする包装用障壁。

36. 請求の範囲第1項から第24項、及び第35項のうちのいずれか1項に記載の障壁、または請求の範囲第33項に記載の方法により製造される障壁から成る容器。

37. 請求の範囲第1項から第24項、及び第35項の

うちいずれか1項に記載の障壁、または請求の範囲第33項に記載の方法によって製造される障壁から成る飲料瓶。

38. 請求の範囲第1項から第24項、及び第35項のうちいずれか1項に記載の障壁、または請求の範囲第33項に記載の方法によって製造される障壁から成る食料容器。

器は一般に軽く、ガラスに比べて割れにくい。またコストの点でも有利なポリマーがある。

ポリエチレンテレフタレートが主な包装用ポリマーであり、炭酸飲料用のビンに特に使用される。実質的に有意な透過性を有するがポリプロピレンの透過性の20分の1以下である。例えばエチレンとビニルアルコール、塩化ビニリデンと塩化ビニル、m-キシリレンジアミンとアジピン酸(MXD6)などの共重合体が極めて不透過性のポリマーがあるが、実用性またはコストの点で薄い層としてポリエチレンテレフタレートの上にまたは間に使用されるか、または(MXD6の場合など)ポリエチレンテレフタレートと低い割合で混合して使用される傾向にあるが、なお実質的に有意の透過性を有する。例えば、ポリエチレンテレフタレート(96%)とMXD6(4%)の延伸混合物の透過率はポリエチレンテレフタレートの約70%である。これらの混合物については、「ケミカル・アブストラクト」1984年、第100巻、アブストラクト100、193165X(刊行された日本の特許出願58-160344の要約)に記載が見られる。

酸素捕集システムによってポリマーの用途を拡張できる可能性がかなりある。このシステムでは、酸素が包装の内容物に向かって内方へ送られるにつれ化学的に反応す

#### 包装に関する改良

本発明は包装、具体的には酸素に敏感な物質、さらに具体的には食物及び飲み物の包装に関する。

剛性、半剛性、柔軟性、蓋付き、折りたたみ式、またはそれらを組み合わせた包装は包装される物質を内包するためばかりでなく、物質の性質にもよるが、外界から有害な物質が混入するのを防ぐために役立つ。大気中の酸素は長い間様々な包装される物質、特に食物にとって最も有害であると見なされてきた。

もっぱらガラスや金属から製造された包装はあらゆる物質(特に水分や二酸化炭素)が包装の外に浸出し、また外界からあらゆる物質が浸入するのを極めて良く防ぐことができる。全体があるいは部分的にポリマーから製造された包装は一般に上記の2点に関して余り良好ではない。このためポリマーは非常に利点が多いにもかかわらず長い間包装に使用されることが限られていた。この利点とはポリマー自体の機械的、熱的、光学的諸特性などの多様性及びポリマーの製造法の多様性、融通性によるもので、柔軟性のある袋物、硬質容器、密着フィルムが製造でき、包装の壁は均質性であり積層されまたは被覆される。ガラスや金属の容器に比べて、ポリマーの容

る。従って、例えば酸素または水蒸気などの他の物質が内方へ送られるあるいは外方へ送られることに関して包装の性能を必ずしも改良することなしに酸素が包装の内容物の方に送られるのを減少できる。

ポリマーでさらに満足がいくように包装できる物質としては、特に挙げられるものは、ビール(特にラガービール)、ワイン(特に白ワイン)、フルーツジュース、炭酸ソフト飲料、果実、木の実、野菜、肉製品、ベビーフード、コーヒー、ソース、乳製品などである。ほとんど全ての食料飲料に有用である。

酸素捕集とは包装の壁の内部に混入された物質の消費を意味する。この消費は連続的に行われるので、原則的に酸素に対する高度な防御力には限度があるに違いない。しかし、防御壁の酸素に対する劣化は必ずしも商業的に重要ではない。劣化速度がはやすぎて製品を消費しないうちに劣化するのではないかぎり利点はある。これは包装から消費までの時間及び製品の包装をするために使用する前の原料、製造された包装材料及び容器の貯蔵時間などによって左右される。酸素防御性能が短くても1日続けば原則的にいつある場合には使用できるかもしれないが、少なくとも2日、5日、10日、20日、50日、あるいは100日続けば商業的に応用範囲が広がるであろう。短時間に酸素の防御力が減少することに

よる将来の展望について、製品が包装された直後に入り込んだ酸素は反応するための時間が長いので、消費近くなって入る酸素よりも有害であることに注意すべきである。また酸素が製品と共に包装される場合もあるので、包装の性能を改良しても製品の品質を保証するのに余り効果がないかもしれないことに注意すべきである。

酸素捕集に関する提案は米国特許3,858,514(1971年刊行)に記載されている。この米国特許では、硬い塩化ポリビニルに0.8~2重量%の抗酸化剤を添加することが特に記載されている。抗酸化剤としては例えば2,2'-メチレンビス-(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)及び2,2'-ジヒドロキシ-3,3'-ジシクロヘキシル-5,5'-ジメチルジフェニルメタンが挙げられる。報告されている最上の透過値は抗酸化剤を添加しないで塩化ポリビニルの20分の1である。この効果が持続したという実験による証拠は与えられていない。

米国特許4,048,361(1977年刊行)には多層構造が記載されており、例えばアクリロニトリル含有ポリマー、テレフタレートポリエステル、塩化ポリビニリデン、セルロース系物質、エラストマーなどのバリアー層が例えばポリオレフィン、ポリスチレン、塩化ポリビニルなどの担体と抗酸化剤から成る層に接着されている。

バ特許出願83826(1983年刊行)などが挙げられる。これまでも無機還元剤の商業的な利用が行われてきた。しかし、水素を使用するなら、もちろん特別な包装方法が必要であり、亜硫酸塩及び鉄を使用する場合はポリマーとの相性が悪いので障壁製造のために特別な方法が必要である。

酸素透過ないし浸透の従来の測定及び単位についての記載はこの点で適正である。測定は面積Aの包装壁の片面に酸素の部分圧pをかけ、他の面に本質的にゼロの酸素分圧をかける。後者の他の面に出る酸素の量を測定し、容積速度 $dV/dt$ と表わすが、この容積は温度と圧力の標準状態に換算される。一定期間酸素にさらした後(通常数日)、 $dV/dt$ は一般に安定することが判明し、 $P_w$ の値は次の式(1)から得られる。

$$dV/dt = P_w \cdot A \cdot p \quad (1)$$

本発明の明細書及び請求の範囲における $P_w$ は壁の浸透度と呼ばれる。(透磁度及び電気伝導度と類似しているので、 $P_w$ は「単位面積あたりの透過度」と記載されるべきであるが、ここではエンサイクロペディア・オブ・ポリマー・サイエンス・アンド・テクノロジー、第2巻、ウィリー・インターサイエンス、1985年、178頁にある名称に従う。)一般に使用され、この明細でも使用される $dV/dt$ を表わすための標準状態

バリアーの防御特性に関する定量実験分析は記載されていない。ポリエチレンテレフタレートと共に抗酸化剤を使用することについて特に記載されていない。この点に関し、従来、抗酸化剤がポリエチレンテレフタレートに添加されなかったことは留意されるべきである。(従来、抗酸化剤はポリマーの酸化を抑えるために使用されたのであり、包装におけるこのような酸化は一般に望ましくないとされていたからである)。

最近、ルーニーが染料の存在下で光を照射すると例えば1,3-ジフェニルベンゾフランなどの有機物質が酸化して作動する捕集システムについて記載している(ケミカル・インダストリー 1979年、900-901;ジャーナル・フードサイエンス、1981年、47、291-298;ケミカル・インダストリー 1982年、197-198)。このシステムは例えばビール瓶など貯蔵中に一本づつ光が当たるように並べることはできないので利用するのは不都合である。

捕集剤として有機物質を使用する上記提案と同様に無機の還元剤を使用することが提案されている。例えば、鉄粉(刊行された日本の特許出願55-106519、1980年刊行);製品と共に詰めた水素ガス(英国特許1,188,170、1970年刊行);亜硫酸塩(英国特許1,572,906、1980年刊行、及び刊行されたヨーロッ

は0℃、1気圧(1気圧=101325N/m<sup>2</sup>)である。もし壁の面積の厚さが全面積Aにわたって実質的に一定でその値がTであり、壁の厚さが均一である(すなわち、壁は積層または被覆されたものでない)なら、壁の垂直な方向における物質の透過性は次式(2)から計算される:

$$dV/dt = P_H \cdot A \cdot p / T \quad (2)$$

非捕集物質に関して、 $P_w$ と $P_H$ はt及びpと無関係であり $P_H$ はTと無関係であるようだが、酸素に富んだ面の大気湿度や測定の温度など他の測定条件には明らかに度々左右されている。

酸素捕集壁に関して、捕集剤の濃度と活性は時間と共に変化する(特に捕集剤は消費される)ので、 $P_w$ と $P_H$ はtの関数である。このことは $P_w$ と $P_H$ を時間の関数として適正に正確に規定する妨げとはならない(最初の数日間のみつり合いがとれた後は、 $dV/dt$ の変化は比較的徐々に現われる)。しかし、数日間測定条件下に置くと、非捕集性壁は $dV/dt$ が壁に酸素が浸入する速度に等しく安定した状態になるが、捕集壁は $dV/dt$ が壁に酸素が浸入する速度よりかなり低くてほぼ安定した状態になる。場合にもよるが、式(1)から計算される $P_w$ はpとtの関数であるが、式(2)の $P_H$ はpとTとtの関数である。捕集壁の $P_w$ と $P_H$ は

厳密に言って本当の透過度及び透過性ではないが（透過及び捕集は同時に起こるので）、むしろ見かけ上のものである。しかし、ここでは従来の用語「透過度」及び「透過性」を使用する。測定条件が十分に特定されるかぎり、包装の使用者に関連して壁の特性を述べるのに適している（すなわち、壁から出る酸素という用語で述べる）。

本明細書では（特に記載されないかぎり）以後  $P_w$  と  $P_H$  の値は  $P = 0$ 、21 気圧、壁の酸素に富んだ面の相対湿度 = 50%、温度 = 23℃、（ $P_H$  値の場合）壁の厚さ = 0.3 mm の条件によるものとする。以上の条件のうち気圧、相対湿度、温度の数値は包装業界では従来から認められていたものである。

さらに、ルーニーの文献からも明らかなように、 $P_w$  及び  $P_H$  は試験により壁に光を照射するだけで影響を受ける。従って、以後委細される  $P_w$  及び  $P_H$  の値、酸素、酸化性、及び酸素捕集特性は全て光のない状態、あるいは、酸素捕集を多少でも起こさない照射条件によるものとする。

本発明はポリマー組成物を包含するか、ポリマー組成物含有層を包含すると共に、酸素捕集特性を有する包装用障壁において、前記組成物が酸化可能有機成分の金属触媒酸化により酸素を捕集することを特徴とする前記障

り、多分小規模な酸素捕集に直接関与しているかもしれないし、あるいは、「触媒」は開始剤と記載された方がよいかもしれない（例えば、枝分れ鎖反応により「触媒」の量に比例して酸素の捕集を引き起こす遊離基の発生など）。

障壁の酸素透過度は  $10.0 \text{ cm}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{day})$ （すなわち 1 日につき 1 気圧で  $1 \text{ m}^2$  あたり）以下；好ましくは  $5.0 \text{ cm}^3$  以下；さらに好ましくは  $2.0 \text{ cm}^3$  以下；特に  $0.5 \text{ cm}^3$  以下；とりわけ  $0.1 \text{ cm}^3$  以下であるのが有利である。

本発明による障壁の透過度は酸素捕集特性のない障壁の  $3/4$  以下であり、好ましくは  $1/2$  以下であり、さらに好ましくは  $1/10$  以下であり、特に  $1/25$  以下であり、とりわけ  $1/100$  以下であるのが有利である。

このような透過度は、障壁の両面が 23℃ の温度、50% の相対湿度の空気にさらされる場合に少なくとも 1 日、さらに好ましくは 1 日以上保持されるのが有利である。

障壁に必要な捕集容量は捕集特性のないものの透過度が大きくなるほど、大きくなければならない。従って、捕集特性のないものの透過度が大きくなるほど、相対的な意味合いにおいても良好な効果を得ることは難しい。

望を提供する。

本明細書及び請求の範囲において使用される酸化可能有機成分とは酸化可能ポリマーのことである。酸化可能ポリマーを酸化可能有機成分として使用することは広い意味で酸化可能の非ポリマー成分を使用するより有利であり、これは混合される非酸化性のポリマーの諸特性に悪影響を与えなさそうであるからである。ポリマーと酸化可能有機成分の 2 つの機能を備えた単独ポリマーを酸化可能ポリマーとして組成物に使用することもできる。

同様にして、2 以上のポリマー、2 以上の酸化可能有機成分、または 2 以上の触媒も使用できる。また、金属触媒と非金属触媒を組み合わせ使用してもよい。

本明細書及び請求の範囲で用いられる用語「包装用障壁」とは、特に指定されないかぎり、包装構造に組み込まれる障壁ばかりでなく障壁を形成できる包装材料で例えば包装基材、包装シートなどを包含する。

用語「触媒」は当該技術に精通した者に容易に理解できる一般的な意味で使用され、必ずしも酸化で全く消費されないことを意味するものではない。連続的に酸化可能成分が酸素に消費されるにつれて、触媒がある状態から別の状態へ変化し再び元の状態へ戻るという循環を繰り返してもよい。しかし、副反応で失われるものもあ

る。酸素捕集特性のないものの透過度は  $50 \text{ cm}^3$  以下（1 日につき 1 気圧で  $1 \text{ m}^2$  あたり）、好ましくは  $30 \text{ cm}^3$  以下、さらに好ましくは  $18.0 \text{ cm}^3$  以下である。前記透過度が  $1.5$  ないし  $30$ 、好ましくは  $3.0$  ないし  $18.0 \text{ cm}^3$ （1 日、1 気圧  $1 \text{ m}^2$  あたり）までの範囲である場合に特に良い結果が得られる。前記透過度が  $1.5 \text{ cm}^3$  より低い場合に良好な相対効果が得られるが、商業分野で応用される範囲はかなり限定されるようである（一般的にはポリエチレンテレフタレートなどの非常に好都合なポリマーよりはむしろバリアーの強いポリマーを多量に障壁に使用すると思われるから）。

障壁は剛い障壁、柔軟なシート、または密着フィルムなどである。それは、均質なもの、積層体、または他のポリマーで被覆されたものであり得る。積層または被覆された障壁の場合、捕集特性は障壁の或る層に存し、該障壁の透過度は捕集性がない場合には比較的高く、それだけでは十分でないが 1 個以上の他の比較的低い透過度を有するが酸素捕集特性はないか不十分な層と組合せれば十分満足が得られる。このような単独の層は包装が密封されたとき酸素が第一に侵入する包装の外側に使用され得る。酸素捕集層のいずれの側でもこのような層を設けると充填または密封する前に捕集容量が消費されるのを減少できるであろう。

本発明は第2の態様においてポリマー、酸化可能有機成分、該酸化可能有機成分の酸化用金属触媒から成る包装用組成物を提供する。

本発明によって提供される組成物は3つの主な用途がある。

第一に障壁用材料として（少なくとも障壁の垂直方向に均一である）あるいは総合バリアーの主要部分を提供する障壁の層として使用される。この場合、組成物の酸素透過性は3.0以下、好ましくは1.7以下、さらに好ましくは0.7以下、特に0.2以下、とりわけ0.03  $\text{cm}^3 \text{mm} / (\text{日につき1気圧で1m}^2 \text{あたり})$  以下であるのが有利である。本発明による組成物の透過性は酸素捕集特性のない場合の3/4以下、好ましくは1/2以下、さらに好ましくは1/10以下、特に1/25以下、とりわけ1/100以下であるのが有利である。酸素捕集特性のない場合の透過性は17  $\text{cm}^3 \text{mm} / (\text{日につき1気圧で1m}^2 \text{あたり})$  以下、好ましくは10以下、さらに好ましくは6以下であるのが有利である。この透過性が0.5ないし10、好ましくは1.0ないし6.0  $\text{cm}^3 \text{mm} (\text{m}^2 \cdot \text{気圧} \cdot \text{日})$  までの範囲であると特に良好な効果が得られる。

第二に、組成物は別のポリマーと混合するためのマスターバッチとして使用される。

数）であり、この比の上限が様々あるのはこのためである。（別の測定法としては、試験する障壁を出る酸素の量と入る酸素の量の比があるが、これはやや実施するのが不便である。）問題の透過度または透過性を測定する4方法について、特に好ましい比（3/4, 1/2, 1/10など上述のもの）が限度を超えるかどうか測定することに関連して説明する：

(1) 試験する障壁を充分長い間酸素にさらして酸化可能有機成分が消費されるにつれて酸素透過度または透過性が上昇し始める。さらに上昇しなくなり、捕集性が全くなくなるまで酸素にさらし続ける必要はない。特定の試料を酸素にさらし終わったら、捕集性のない場合の透過度または透過性の下限、及び問題の比の上限を確信を持って決定できる。

(2) 比較のため触媒のない障壁を用意し、純粋な透過に対する触媒の効果を評価するかまたは（さらにありそうなことであるが）正当に無視する。触媒がない場合の捕集活性は(1)に述べた上限下限の確定を妨げるものではない。

(3) 後でさらに詳細に述べるが、障壁が形成された後も時間が経過するまで酸素捕集特性が発展しない場合があり、この場合は最高のバリアーが達成される前に得られた  $P_w$  または  $P_n$  の最大値を捕集性のない場合の

第三に、酸素捕集を主とする障壁層を形成するため（別の層は有意な捕集性を有せずガスバリアーを提供するポリマーを含有する）、あるいは、上部空間捕集剤として（包装内容物と共に包装壁によって完全に密封して）使用される。

組成物が空気中で顆粒としてまたは別の形状で貯蔵される場合に透過性が保持される期間は密封容器または窒素下で貯蔵出来るならば必ずしも決定的なものではない。しかし、本発明による障壁に関しては前述の期間が透過性が空気中でも保持されるのが好ましい。さらに重要なのは、この透過性が代表的な障壁の厚さが0.3 mmの場合にも保持されるのが好ましい。

第三の態様において、本発明は剛性、半剛性、折りたたみ式、蓋つき、柔軟性のある、あるいはこれらを組み合わせて成る容器でありその障壁が本発明の第一の態様によるものであり、あるいは第二の態様の組成物の層として、混合物として成る容器を提供する。

本発明をさらに詳細に実施例及び実験により説明する前に、捕集性のない障壁または組成物の透過度または透過性を決定するかについて明らかにするべきであろう（この透過度または透過性については前に何回か触れた）。捕集性の存在する場合と存在しない場合の透過度または透過性の比は捕集効果の程度を表わす測定法（逆

$P_w$  または  $P_n$  の下限と設定してもよい（つり合いのとれない試料の結果は勿論無視する）。

(4) 酸素捕集効果が障壁または組成物を冷却することにより抑制される場合がある。温度を変えることにより、(1)で述べた上限下限を確定できる。

上記(1) - (4)の方法のうち、(1)は最も一般的であるが、極めて良好な物質の場合加速した条件（さらに高温にして酸素の分圧を高くする）にしないと実験期間が非常に長くなる（例えば1年以上）。本発明による障壁及び組成物は添付の第一図に示されるように酸素にさらす時間に対する透過度または透過性を線グラフに示す。しかし、この発明が成されたのは比較的最近であるので、曲線全体の正確な形はわからない。窒素または二酸化炭素などの不活性ガスについて類似の曲線は期待されず、あるいは、このような曲線は高度のバリアー特性を有する周知の物質からは期待されないが、酸素及び窒素または二酸化炭素の両方の透過度または透過性が長期に渡って増加しているのは一般的減成の結果であるかもしれない。

これは第五目の試験方法の可能性を示している。すなわち、酸素及び不活性ガスの比較実験を行い、大体類似の従来の物質に対するガスの許容誤差を求める。この方法が原則として正当であることは、本発明によって製

造された瓶が中に入れた炭酸水から出た二酸化炭素が失われないように例外なくバリアー特性を有することが判明して確認されたのである。

本発明の全態様において使用される酸化可能成分／金属触媒の組合せは当該技術に精通した者が容易に工夫できるような実験の試行錯誤によって選ばれる。第一の良好なふるい分けは粒状物に対する純粋な捕集測定値によって行われる（可能な方法について実施例7参照）。1つの酸化可能有機成分について極めて効果的な金属触媒は別の成分に対して効果が少ないかもしれない。効果的であるかは組成物中の有機成分またはポリマーの正確な等級によって決まるかもしれないし、どんな充填物、従来の抗酸化剤、重合の後の触媒残留物、顔料及び染料が存在しあるいは添加されるかによって決まるかもしれない。

金属触媒が酸化で果たす役割りは充分理解しているが、少なくとも2つの正の酸化状態を有する金属、特に遷移金属を正の酸化状態の1つに添加される場合の最も有望な触媒として、特に陽イオンと見なしている。従って、II（2荷）及びIII（3荷）の状態に添加されるコバルト及びII（2荷）の状態に添加される銅がある酸化可能有機成分と共に効果的であることが判明した。付言するに、カルボキシレートで添加すると好都合であるこ

アミドが挙げられるが、特に式-アリレン-CH<sub>2</sub>-NH-CO-、好都合なのは-NH-CH<sub>2</sub>-アリレン-CH<sub>2</sub>-NH-CO-アルキレン-CO-単位の基を含有するポリアミドが挙げられる。これらのポリアミドにはコバルト及びロジウム触媒が特に重要である。特に通したアリレン基としては、フェニレン基、特にm-フェニレン基が挙げられるが、これはアルキル基で置換されてもよいし、及び／または他の非置換またはアルキル基置換芳香族環で縮合されてもよい。アルキレン基及びアルキル基は1〜10個の炭素原子を持ち、直鎖状または枝分れ状であると好都合である。特に通したアルキレン基はn-ブチレン基である。MXD6は非常に通している。-NH-CH<sub>2</sub>-アリレン-CH<sub>2</sub>-NH-CO-アルキレン-CO-基を含有するポリアミドの相対粘度（または粘度比）は1.5〜4.5、特に2.0〜3.6の範囲であると好都合である（100cm<sup>3</sup>の溶液あたり1gのポリマーを含有する95%硫酸水溶液を測定した）。

-CO(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CONH(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>NH-または-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>CONH-単位から成る脂肪族ポリアミドが非常に有望であるが（n, m, pは通常4, 5, 6の整数である）、MXD6によって達成されたほどの極めて良好な結果はこれまで得られなかった。一般に、

とが判明した。一般的に言えば、触媒のレベルが高ければ捕集性も向上する。触媒と他の成分の間に起こる望ましくない相互作用、例えば、解重合などが無い場合は、5000ppmまでの全組成物に対する金属の重量比は容易に予想できる。少なくとも10ppm、好ましくは50ppm、さらに好ましくは100ppmの金属のレベルにより触媒作用を行うことができる（正確なレベルは特別の全組成物について試行錯誤により測定される）。障壁に应用する場合（触媒の使用量が増えるマスターバッチ応用には反対して）、金属のレベルを300以下、さらに好ましくは250ppmに保つのが好ましい。

一般に、目的は酸化可能有機成分の重量比が1〜7%の範囲であるような捕集特性を有する障壁を形成するために非酸化可能ポリマーを変性することである。しかし、酸化可能有機成分自体がポリマーであるので、相溶性にもよるが、広い範囲の相対的割合で非酸化性ポリマーと混合して使用してもよいし、あるいはその組成物の単独ポリマー成分として使用される（すなわち、重量比は1〜100%）。高い酸素浸透率が期待される場合に比較的高い透過性の薄いフィルム及び／または非酸化性ポリマーに関してはさらに高い重量比が特に価値がある。特に興味を引く酸化可能性ポリマーとしては、ポリ

リアミドは単独リアミドの正式前駆体（すなわち、分子あたり少なくとも2個のアミノ基を持つ化合物と分子あたり少なくとも2個のカルボン酸基を有する化合物、または、アミノカルボン酸）に無関係なポリマー結合、側鎖、及び末端基を含有してよい。ポリマーの正式な前駆体の少なくとも90モル%がこのようなものであると好都合である。しかし、少数のアミド結合を有するポリマーが原則として作用するが、このようなポリマーは多分組成物の単一ポリマー成分として使用される。しかし、このような場合でさえ、MXD6と共に使用するものと同様の-CONH-縮合物、すなわち、全組成物中少なくとも0.08ミリモル/g、通常0.6ミリモル/g以下の-CONH-縮合物を組成物に混入する。

純粋に化学的立場から言えば、非重合体アミドは酸化可能有機成分としては魅力的である。式-アルキレン-CO-NH-CH<sub>2</sub>-1,3-フェニレン-CH<sub>2</sub>-NH-CO-アルキレン-で表わされる基を含有する非重合体化合物は特にコバルト及びロジウム触媒と共に有用である。重合体アミドに関するアルキレン及び1,3-フェニレン基についての前述の説明は、アルキレン基の末端がHの場合にn-ブチレンは余り好ましくないということを除けばここにも当てはまる。このような非重



合体化合物の例としては、 $\underline{n}-C_6H_4-CO-NH-CH_2-\underline{m}-C_6H_4-CH_2-NH-CO-\underline{n}-C_6H_4$  が挙げられるが、これはコバルトの存在下で酸素をよく捕集することが判明したが、本発明で使用するのに適しているかどうかは特別に応用して試行錯誤を繰り返して決定しなければならない。

他の非重合体酸化可能化合物も有用であり、例えば、置換フェノールを含む従来の抗酸化剤、特に 2, 4, 6-トリート（*tert*-ブチル）フェノールが挙げられる。

上述の物理的特性の選択により、本発明の全ての実施態様に使用される非酸化可能ポリマーは捕集システムまたは他の不適当な相互作用を妨げないかぎり自由に選択される。原則として、好ましい相互作用もある（例えば非酸化性ポリマーが触媒残基として酸化可能有機成分の酸化に触媒作用を及ぼす金属を含有する場合）；しかし、現在の商品の場合そのレベルが低いので、触媒は他の残基または添加剤によって少なくとも部分的に毒される。

1 個以上のフタル酸と少なくとも 2 個のアルコール性ヒドロキシ基を分子あたり含有する 1 個以上の有機化合物とのポリマー（正式）は捕集性のない場合にかなりの不透過性を示す。この透過性は  $6.0 \text{ cm}^3 \text{ mm} / (\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{day})$  未満であるのが好ましい。テレフタル酸また

常は 5% 重量以下である。

実験により特に重要と思われる組成物は次の通りである（% は全組成物に対する重量比である）：

少なくとも 90%、好ましくは 95% のポリエチレンテレフタレート及び／またはポリアミドを含んで成り、 $0.01 \text{ cm}^3 \text{ mm} / (\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{day})$ （1 日につき 1 気圧で  $1 \text{ m}^2$  あたり）以下の酸素透過性を有する組成物；

少なくとも 90%、好ましくは 95% のポリエチレンテレフタレートを含有し、多くで  $0.3 \text{ cm}^3 \text{ mm} / (\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{day})$ 、好ましくは  $0.1 \text{ cm}^3 \text{ mm} / (\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{day})$  以下、さらに好ましくは  $0.03 \text{ cm}^3 \text{ mm} / (\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{day})$  以下の酸素透過性を有し、好ましくは組成物の少なくとも 0.5%、さらに好ましくは 1%、また好ましくは 7% 以下がポリアミドである組成物；及び

少なくとも 90%、好ましくは 95% のポリアミドを含み、 $0.01 \text{ cm}^3 \text{ mm} / (\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{day})$  以下の酸素透過性を有する組成物。

本発明により提供される組成物または本発明により提供される障壁に使用される組成物は好ましくは金属触媒と組成物の他の成分を全部一緒にまたは次々と混合して生成される。金属触媒は好ましくは溶液またはスラリーの形で添加される。混合は、成分に適した温度、通常

はイソフタル酸にもとづくフタル酸ポリエステルは市販されている、好都合である；ヒドロキシ化合物としては代表的なものとして、エチレングリコール（これは本来の位置にジエチレングリコール単位を産出する）、及び 1, 4-ジ-（ヒドロキシメチル）-シクロヘキサンが挙げられる。フタル酸ポリエステルの固有粘度（限界粘度数）は 0.6~1.2、特に 0.7~1.0 の範囲が好ましい（ $\alpha$ -クロロフェノール溶媒に対して）。0.6 は大体 59000 の粘度平均分子量に相当し、1.2 は 112000 の粘度平均分子量に相当する。

一般に、フタレートポリエステルは前に述べた単独フタレートポリエステルの正式前駆体に無関係のポリマー結合、側鎖、末端基を含有する。少なくとも 90 モル% がテレフタル酸で少なくとも 45 モル% が脂肪族グリコール（単数又は複数）、特にエチレングリコールであるのが好ましい。

捕集システムと混合されたポリオレフィンが作用することが判明したので、透過性の劣る物質で積層または被覆することにより全バリアー特性を有する障壁が得られる。

前にも述べたように、組成物は例えば顔料、充填剤、染料などの他の成分を含んでもよい。通常、このような成分の合計量は全組成物に対して 10% 以下、さらに通

100℃で~300℃の範囲で、融解ブレンドにより又は融解ブレンドに先立って行われるのが好都合である。このブレンドの直後に仕上げ品または予備成形またはバリソンが形成されるか、あるいは、仕上げ品の製造に後で使用するためのフィードストックを生成する。触媒を 10~250 ppm、特に 50~200 ppm の範囲で添加すると好都合であることが判明した。

次のブレンド工程で上に述べたように添加する場合のほか、組成物の 1 以上の重合体成分を形成するモノマーに酸化触媒を添加してもよい。酸化触媒が重合工程を妨げずまたはそれによって影響も受けない場合、この触媒が選ばれることは明らかである。触媒が重合を妨げたり助けたりまたは重合の通常の工程で少なくとも部分的に毒されたりする場合（コバルトを使ってポリエチレンテレフタレート製造の場合）には、重合原案を変更するかまたは注意深く選択する必要がある。

少なくとも捕集特性がブレンド直後に出現せず経時変化後出現する系がいくつかある。これは触媒が組成物の関連部位に移動しなければならないからかもしれないし、間違った相に混入されたのかもしれないし、処理中に付着する酸化可能成分の関連部位が処理中に酸化が非常に進んでしまったのかもしれないし、反応開始が遅いのかもしれないし、あるいは他の理由があるかもしれない

い。常温で経時変化を長びかせたり、高温にして経時変化を加速したりすることも原則的には可能であるが、費用がかかる。しかし、触媒のレベルが高くなるにつれて経時変化は一般に短くてすむ。事実、オクストラン (OXTRAN) 膜の上に障壁を均一に伸ばすのに必要な通常の時間に匹敵する、あるいはさらに短い時間で障壁を製造した後すぐに酸素に対する非常に高度のバリアーを得たが、費用は余りかかりそうもない。一般に、障壁は23℃、50%相対湿度で貯蔵される場合に障壁が製造されて30日以内、好ましくは20日以内、さらに好ましくは10日以内に高いバリアーが得られる必要がある。

本発明を包装に使用する場合に適切な包装構造及び形成技術について考える。酸化可能有機成分が非重合体である場合、使用される形成技術、特に成分が揮発性である場合に使用される温度に有意の効果を与えるかもしれない。これはその構造に影響を与え製造が容易になる。しかし、使用される組成物が酸化可能ポリマーと触媒、あるいは非酸化可能ポリマー、酸化可能ポリマーと触媒から成る場合に形成技術及び構造は触媒のない場合の酸化可能ポリマーまたはそのブレンドに通したものに匹敵することが期待される。また、使用される触媒の量が少なすぎるのでほとんどの場合に機械特性に大きな影響を

さらに別の考察は直接接合して何か問題が起こる場合 (例えば、望ましくない化学反応または浸出など)、包装内容または環境から酸素捕集組成物を保護することである。このような場合、酸素捕集組成物を含有する層の適当な側に保護層が設けられるであろう。

多層構造についての2組の設計考察から生じる疑いを避けるために、本発明による障壁の3構造について第3～5図を参照して説明するが、各図は本発明による多層障壁の模式的断面図 (正確な拡大図ではない) を示す。

第3図において、層1は第1のポリマー、酸化可能有機成分、および金属触媒のブレンドから成る。層2と3は純粋な第1のポリマーの透過性よりずっと低い透過性を有する第2のポリマーから成る。この障壁の全体の透過性は層2及び層3と同じ組成の単一層の障壁または層1と同じ組成の単一層の障壁の透過性より著しく優れている。

第4図において、層1は酸化可能ポリマー及び金属触媒から成り、単独では透過度が低い。層1は指定の用途には薄すぎるので、透過度を有意に減少させない非酸化可能ポリマーの層2及び3によって支えられている。

第5図において、層1は第1のポリマー、酸化可能成分、および金属触媒のブレンドから成る。その透過度は

与えることができないようである。

問題の技術には、一般に成形、射出成形、延伸ブロー成形、押出成形、熱成形、押出ブロー成形、(特に多層構造用) 接着性タイ層を使う同時射出及び積層がある。例えば延伸ブロー成形によるポリマーの延伸はフタレートポリエステル及びそれらとMXD6とのブレンドについて周知の機械的利点及びその結果得られるバリアーの利点 (後者の場合) があるので特に有利である。

本明細書の初めに記載された本発明による壁構造の説明においてバリアー特性に関する設計考察がなされた。しかし、実際に応用されるのは当該技術に精通したさらに一般的な考察がある。

この考察の一つは剛性である。プラスチック容器が何も入れてなくても立っている場合障壁の厚さは200～500μmの範囲である。このような容器はよく「半剛性」と呼ばれる。例えば肉の包装などのもっと柔軟性のある包装構造は20～200μmの範囲の壁の厚さを有する。厚い構造が必要な場合には機械的に優れているが安価で比較的バリアー特性の低いバリアーに支えられた薄くて高度に効果的な捕集バリアー層を提供する。

別の考察は本発明により製造された障壁の結合の要件である。例えば、包装構造を完全にするため熱シールするためにシートに特別の層を加えてもよい。

低いので、指定の使用に適した厚さで経済的に使用できる。しかし、有意に透過度を減少させない第2ポリマーの層2及び3によって、層1は包装内容物や環境との望ましくない直接相互作用から保護されている。

以下の実施例及び実験により本発明をさらに説明する。

#### 実施例1～5

実施例1～5で使用する材料は次に指定したグレードのものである。詳細なデータは測定によりあるいは製造者の文献から得た。

#### ポリエチレンテレフタレート、グレード890N、イギリスのICIより入手

これはエチレングリコールとテレフタル酸のポリマーであり、35ppmのコバルト、25ppmのナトリウム、38ppmのリン、32ppmのアンチモン、1ppm以下の銅、ゲルマニウム、鉄、マンガン、チタンを含有することが判明した。o-クロロフェノール中の固有粘度は0.82である。

#### MXD6、グレードReny 6001、日本の三菱瓦斯化学より入手

これはメタ-キシリレンジアミン  $H_2NCH_2-CH_2-NH_2$  とアジピン酸  $HO_2C(CH_2)_4CO_2H$  とのポリマーである。ポリアミド

の相対粘度は溶液100 cm<sup>3</sup>あたりに1 gのポリマーを含む9.5%硫酸水溶液に対して2.1である。

コバルト Siccato 1、Akzo Chemie 社より入手（“Siccato 1”は商標）

これは炭素数が8～10個のコバルトカルボキシレート白アルコール溶液である。コバルトの濃度は（金属として）溶液に対し10重量%である。

ポリエチレンテレフタレートとMXD6の顆粒を“Siccato 1”溶液と共に適切な割合でトレの中手で混合した。この混合物を次に再循環脱湿度空気乾燥器で18時間100℃で加熱した。これは射出成形時に減成を避けるために2つのポリマーから水分を除去し、ついでに揮発しなかった白アルコールを抜き取るためである。

次にこの混合物を1リットル入り円筒形の瓶で予備成形する。射出成形はKrauss Maffei KM150機を使って行われた。予備成形の量は約33gである。次に予備成形を前もって加熱し、2軸延伸で吹込みをして瓶を形成した（すなわち、円周方向と縦方向に延伸した）。このためにCorpoplast BMB3延伸ブロー成形機を使用した。この瓶の障壁の厚さは0.3 mmであった。

5本の瓶を製造し、アメリカ合衆国のモコン・インク

のみで、コバルトが前に述べた意味で触媒として働いたことを確定した。

類似の組成物の試料の可変性にもかかわらず、捕集性の程度と耐久性及び酸化可能有機成分と触媒の両方のレベルの間には広い積極的な相関関係があることは以上の実施例からも明らかである。

表 1

実施例	全量に対する原料の重量比 ポリエチレンテレフタレート		貯蔵条件	第1回測定を行った製造後の日数 Pw = 0
1	重量比 MXD6	重量比 コバルト金属	23℃ 相対湿度50%	10
	4%	50ppm		
2	4%	50ppm	管理せずに貯蔵 1以下に冷却	3
3	4%	200ppm	1として	3
4	2%	50ppm	2として	10
5	1%	50ppm	1として	20

社製作のOXTRAN機10/50Aを使って酸素透過度を試験した。試験条件についてはすでに述べた。

試験は瓶の製造後何回も行われた。試験中、瓶の中と外に空気を満たして貯蔵した。各試験は瓶がいつものように内外を大気にさらされた貯蔵条件から試験条件へ平面が取れるまで3～4日間続けられた。

得られた様々の組成物及び試験結果を表1と2に示す。引用された単位面積あたりの透過度はOXTRAN機で得られた結果から酸素分圧0.21気圧及び瓶面積0.0575 m<sup>2</sup>に基づいて計算された。Pw = 0は酸素が全く透過しなかったことを示す。瓶の障壁は本質的に均一で、それに0.3倍して物質の透過性をcm<sup>3</sup>mm/(m<sup>2</sup>·atm·day)に換算して表わす。

比較のため、表2では、酸素捕集効果のない（コバルトを添加しない）同じポリマー成分から作られた同様の瓶について観察された（または報告されたPn値から計算された）Pw値も示した。これらの数値は近似値であるが、効果のすばらしい特性は比較すれば直ぐ明らかになる。

実施例1及び3の結果を第2図にグラフで示した。

実施例3の比較Pw値に基づく略算は瓶を最後に測定した時に少なくとも0.9ミリモルのO<sub>2</sub>を捕集したことを示す。瓶はわずか0.11ミリモルのCoを含有す

表 2

この表はPw = 0の第1測定後時間tにおけるPwと実施例1～5の比較値Pw（捕集性なし）を示す。

## 実施例1 試験結果

日数	0	24	57	105	150	203	270
Pw cm <sup>3</sup> /(m <sup>2</sup> ·atm·day)	0	0	0.016	0.19	0.6	0.8	1.2

比較 Pw = 3.0 cm<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>·atm·day)

## 実施例2 試験結果

日数	0	135	192	207
Pw cm <sup>3</sup> /(m <sup>2</sup> ·atm·day)	0	0.025	0.3	0.35

比較 Pw = 3.0 cm<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>·atm·day)

## 実施例3 試験結果

日数	0	31	64	112	157	210	277
Pw cm <sup>3</sup> /(m <sup>2</sup> ·atm·day)	0	0	0.009	0	0.03	0.02	0.02

比較 Pw = 3.0 cm<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>·atm·day)

## 実施例4 試験結果

日数	0	125	185	200
Pw cm <sup>3</sup> /(m <sup>2</sup> ·atm·day)	0	0.95	1.3	1.4

比較 Pw = 3.8 cm<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>·atm·day)

## 実施例 5 試験結果

日 数	0	115	175	195
$Pw \text{ cm}^3 / (\text{m}^3 \cdot \text{atm} \cdot \text{day})$	0	2.7	3.1	3.3

比較  $Pw = 4.2 \text{ cm}^3 / (\text{m}^3 \cdot \text{atm} \cdot \text{day})$

## 実施例 6

ここではマスターバッチの使用について説明する。

MXD6とコバルトSiccato1を混合し、射出成形により予備成形を得た。MXD6に対し重量あたり2000ppmのコバルト金属を使用した。

次に予備成形を粒状にして顆粒のマスターバッチを形成した。次にこの顆粒状のマスターバッチをポリエチレンテレフタレートと混合しさらに予備成形を得た後、これと同じくブローして瓶を製造した。6重量%のマスターバッチと94重量%のポリエチレンテレフタレートを使用した。

第1工程でポリエチレンテレフタレートを除き、コバルトSiccato1を第2工程で除いた以外は実施例1~5と同様の工程を実施した。

瓶は2日以内で $0.002 \text{ cm}^3 / (\text{m}^3 \cdot \text{atm} \cdot \text{day})$ のPwを得た。

## 実施例 7

捕集効果は4℃で減少しているが、これはまた非常に認められるほどであり、長期間冷蔵庫に入れたりまたは他の冷蔵などによる包装例によるものである。

試験小びん2についての概算によると、38日間に捕集した $O_2$ の量は0.24ミリモルであり $CO$ の量はたった0.04ミリモルであったので、再度前に述べた意味でコバルトは触媒として働いていることを立証した。

## 実施例 8

ここでは飲料に応用した場合の実験の(水性の)条件に極めて近い試験条件下の本発明について説明する。実施例1~5に記載されていると同様にして実施例3の瓶と同じ組成物の名目上1リットル入りの瓶を製造した。

瓶の容積は1040 $\text{cm}^3$ であり、1000 $\text{cm}^3$ の水を入れ、その中に置素ガスを通して泡をたててから上部空間採取のできる隔壁で最後に密封した。

瓶を室温実験条件下に貯蔵して、上部空間ガス中の酸素の容量比を時間の関数として監視した。

該容量比は31日後0.2%以下であり、極めて似た結果がガラス瓶と比べて得られた。コバルトを添加しない比較びんは1.1%であった。

次に瓶を様々な温度条件下(38℃、4℃、室温)に

ここでは本発明による組成物の捕集特性を直接説明し、さらにこの特性が温度に左右されるかを説明する。

実施例1~5と同様にして同じ成分を使って予備成形を得たが、MXD6とコバルトの重量比は(同じ基準で)それぞれ2%と100ppmであった。

予備成形を粒状にし、25gの試料を3個の60 $\text{cm}^3$ のガラスの小びんに密封したが、この小びんには上部空間ガスが採取できる隔壁が設けられている。3個の小びん(下記の1から3)は異なる温度で38日間貯蔵され、上部空間ガスを分析した。比較のため、コバルトを添加しない同様の試料を同様の条件下で貯蔵して(下記の小びんC<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>)、上部空間ガスを分析した。結果を下の表に示す。 $O_2:N_2$ の比は絶対値(合計99%になるように標準化したもの)よりさらに確定に測定された。

小びん No.	貯蔵温度 ℃	38日後の $O_2$ の容量比	38日後の $N_2$ の容量比
1	4	12	87
C <sub>1</sub>	4	20	79
2	20	8	91
C <sub>2</sub>	20	20	79
3	55	5	94
C <sub>3</sub>	55	20	79

置いて、108日後、実施例、ガラス比較例、コバルトを添加しない比較例の結果は0.2%、0.2%、2.7%であった。

## 実施例 9

反応系においてコバルト触媒の代わりにロジウム触媒を使用した以外は実施例1~8と同様にした。

ポリエチレンテレフタレート、MXD6、酢酸ロジウム(II)の二量体の溶液を混合し、1晩中100℃で乾燥した。ポリエチレンテレフタレート及びMXD6は実施例1~5で使用したグレードのものである。MXD6及びロジウム(金属として)の全混合物に対する重量比はそれぞれ4%及び175ppmである。

296 $\text{cm}^3$ の瓶の予備成形をMeiki 200射出成形機で成形し、瓶にブロー成形した。酸素透過の検出限度については前に述べたOXTRAN機で観察した。

## 実施例 10

ここではポリエチレンテレフタレート以外のポリマーに応用した本発明について説明する。射出成形(ブローではない)容器の捕集性についても示す。

袋から出したばかりのポリプロピレン(SolvayグレードKL104)は脱湿度空気乾燥器で100℃で一晩中あらかじめ乾燥させた実施例1~5で使したと

同じグレードのMXD6及びコバルトSiccato1と混合された。さらに乾燥させないで、混合物をMeiki200射出成形機で射出成形して円筒形のポットを形成した。ポットの障壁の厚さは1.5mm、直径が61mm、高さ70mm、表面積0.015m<sup>2</sup>であった。

全組成物に対するMXD6とコバルト(金属として)の重量比はそれぞれ10%と200ppmであった。OXTRAN機を使って18日間試験をした結果16cm<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>・atm・day)以下の浸透度が観察された。コバルトを添加しなかった場合の比較例の浸透度は26cm<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>・atm・day)であった。

この浸透度は非常に高い率の捕集性を示しており、その組成物は上部空間捕集に有用であり、さらに低い透過性を有する非捕集性層を含む障壁に捕集層として使用できる。

#### 実施例11

ここではポリエチレンテレフタレートの代わりにポリプロピレンを使う別の捕集システムを使う場合について説明する。

MXD6の代わりにICI社のナイロン-6,6グレードA100を供給するときあらかじめ乾燥させて使用する以外は実施例10と同様の工程を行った。コバル

全組成物に対する重量比は4%置換フェノール、1%ベルオキシド、100ppmコバルト(金属として)、残量は低濃度ポリエチレンである。

透過度は8日間にわたって30~33cm<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>・atm・day)と一定であったが、コバルトを添加しない場合の比較例は同じ期間で46cm<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>・atm・day)の最低値から66cm<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>・atm・day)へ上昇する値であった。

#### 実施例13~20

前述の実施例は当該技術に精通した者が本発明を実施するために十分な教示を与えたが、完全を期して表3に透過防止特性の優れた様々な別の組成物を挙げる(透過度=0.05cm<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>・atm・day)以下)。透過度は障壁の厚さ1.5mmである実施例18の場合を除いて、0.3mmの厚さの障壁について測定した。

トSiccato1の代わりに、酢酸銅(II)のメタノール溶液を使用した(7g/dm<sup>3</sup>濃度)。全組成物に対するナイロン-6,6と銅の重量比はそれぞれ20%と25ppmであり、残りはポリプロピレンである。

ピンク色の瓶を製造し、OXTRAN機で22日間試験した結果、約6cm<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>・atm・day)の浸透度であった。銅を添加しない比較例の瓶は9cm<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>・atm・day)の浸透度を有した。

#### 実施例12

ここでは、別の非酸化性ポリマーを使う別の捕集システムについて説明する。この場合の金属触媒は非金属触媒によって助けられ、酸化可能有機成分は非重合体である。

ポリプロピレンの代わりに低濃度ポリエチレンを使用し、MXD6の代わりに2,4,6-トリ-(ヒ-ブチル)フェノール及び2,5-ジメチルヘキサ-2,5-ジ-(ヒ-ブチル)ペルオキシドを使用する以外は実施例10と同様の工程を行った。該ポリエチレンはDSMグレードStanylanLD2308Aであった。置換フェノールはアルドリッチ・ケミカルカンパニー・リミテッドの材料であり、該ペルオキシドはインテロクス・ケミカルス・リミテッドの材料であった。

表 3

実施例 No.	ポリマー (組成物の 残量)	酸化可能 有機成分 と重量比	触媒と重量比
13	PET	MXD6 4%	アセチルアセトンコバルト(II)として添加されたコバルト100ppm
14	PET	MXD6 4%	アセチルアセトンコバルト(II)として添加されたコバルト100ppm
15	PET	MXD6 4%	ステアリン酸コバルト(II)として添加されたコバルト100ppm
16	PET	MXD6 4%	ダーハム・ケミカルズのNuosynとして添加されたコバルト100ppm
17	PET	MXD6 4%	コバルト(II)ネオデカノエートとして添加されたコバルト100ppm
18	PETG	MXD6 5%	コバルトSiccato1として添加されたコバルト200ppm
19	P121	MXD6 5%	コバルトSiccato1として添加されたコバルト100ppm
20	—	MXD6 100%	コバルトSiccato1として添加されたコバルト200ppm

表3の注:

PETとMXD6: 実施例1~5と同じグレード、

PETG: 1,4-ジ-(ヒドロキシメチル)-シク

ロヘキサン単位を含有する変性PET、  
イーストマン・コダック・グレード6753。

P121: 押出し用のポリエチレンテレフタレートと  
MXD6との混合に通したポリエチレンテ  
レフタレートの別のICIグレード、 $\alpha$ -  
クロロフェノール中の固有粘度 = 0.85。

### 実験

実施例6のマスターバッチと同じ組成の物質の繊維を  
フィルムに形成し、赤外線吸収スペクトルを観察した。  
 $1640\text{ cm}^{-1}$ で吸収が観察され、これはアミドカルボ  
ニル吸収を表わすと思われる。

次にこの物質を2ヶ月間55℃のオープン中の空気中  
に保持し、再びスペクトルを観察した。新しいが比較  
的小さいピークが $1740\text{ cm}^{-1}$ で観察され、これは  
 $1640\text{ cm}^{-1}$  (存在中) のアミドカルボニル吸収とは  
違ったカルボニル吸収を表わすと思われる。

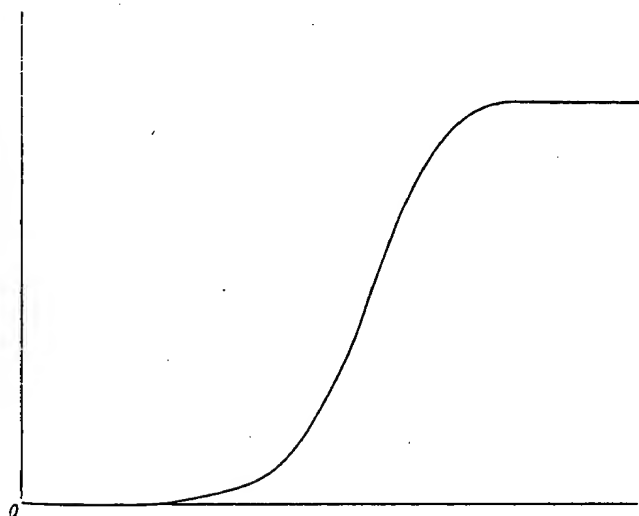
5日間だけ空気中で100℃で繊維を保持した後、同  
じ効果を観察した。

コバルトを添加しないMXD6の繊維を5日間100  
℃で空気中に保持した場合にはこのような効果は観察さ  
れなかった。

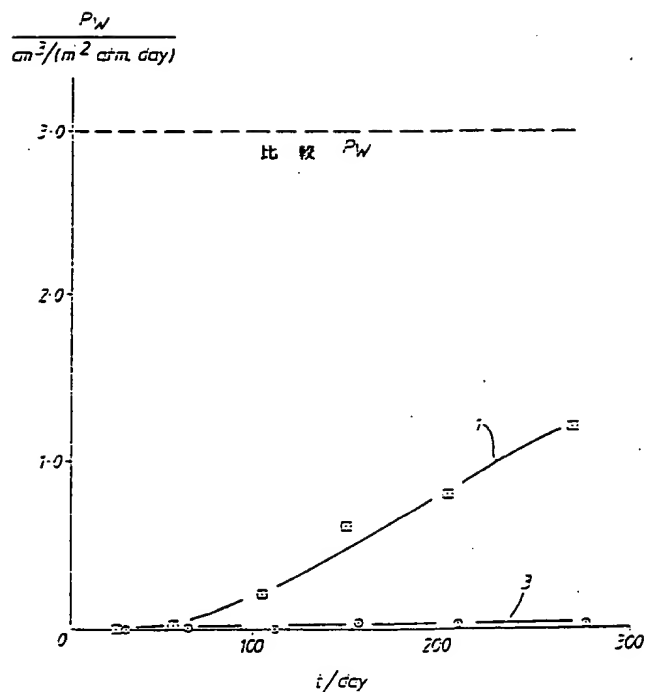
新しいスペクトルのバンドは物質が酸素を捕集すると  
きに生成されたカルボニル基を示すか、あるいは、化学

環境が酸化により変化した本来の物質のカルボニル基を  
示すのかもしれないと思われる。

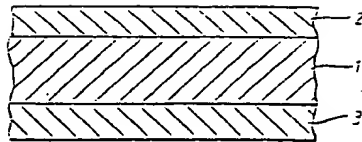
透過度又は透過能



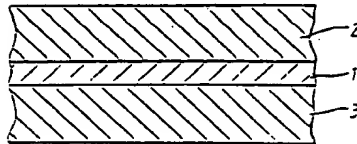
第 1 図



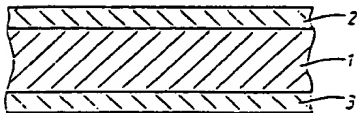
第 2 図



第 3 图



第 4 图



第 5 图

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER According to International Patent Classification (IPC) or to both national Classification and IPC IPC <sup>4</sup> : C 08 K 5/00; C 08 K 5/09; B 32 B 27/18; B 65 D 81/26		
R. FIELD SEARCHED Minimum Documentation Searched: 1 Classification System: IPC <sup>4</sup> Classification Symbols: C 08 K; C 08 L; B 32 B; B 65 D		
Documentation Searched other than Minimum Documentation in the Liquid and such Documents are included in the Field Searched:		
DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <sup>5</sup> Category <sup>6</sup>   Citation of Document <sup>7</sup> , with abstract, where appropriate, of the relevant passages <sup>8</sup>   Relevant to Claim No. <sup>9</sup>		
A	Chemical Abstracts, volume 100, no. 24, 11 June 1984, (Columbus, Ohio, US), see page 60, abstract 193165x, & JP. A. 58160344 (TOYODO CO., LTD) 22 September 1983 cited in the application	1
A	US. A. 3586514 (T. VIJLSRIEF) 22 June 1971 see claims cited in the application	1-38
A	US. A. 4048361 (E. VALVI) 13 September 1977 see claims; column 3, lines 34-61 cited in the application	1-38
A	EP. A. 0083826 (AMERICAN CAN CO.) 20 July 1983 see claims 1, 6-9 cited in the application	1-38
* Special categories of cited documents: 10 "A" document published in the parent state of the invention is not considered to be of particular relevance "T" earlier document but published on or after the international filing date "C" document which may have priority (claims) or which is used to establish the state of the art of the invention or other special reasons (to be specified) "P" document referring to an oral presentation, etc., exhibition of other results "F" document published prior to the international filing date but after the priority date claimed "I" later document published after the international filing date or priority date and not in liquid with the international but used to understand the progress or to clarify the meaning of the invention "S" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or obvious in light of the disclosure in the document "C" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is compared with one or more other cited documents, such combination being disclosed in a document cited in the application "A" document of the same parent family		
IV. CERTIFICATION Date of the Actual Completion of the International Search: 28th September 1988 Date of Mailing of the International Search Report: 24 OCT 1988 International Searching Authority: EUROPEAN PATENT OFFICE Signature of a member of the Authority: P.C. VAN DER PUTTEN		

Form PCT/ISA (78) (revised second January 1988)

## 国际调查报告

GB 8800532  
SA 23069

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as recorded in the European Patent Office EDP file on 14/10/88. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent documents cited in search report	Publication date	Patent family members	Publication date
US-A- 3586514	22-06-71	NL-A- 6607458 LU-A- 53743 GB-A- 1175218 CH-A- 481807 DE-A- 1694386 BE-A- 699099 FR-A- 1522109	28-11-67 24-07-67 23-12-69 30-11-69 03-12-70 27-11-67
US-A- 4048361	13-09-77	US-A- 4092391 AU-B- 504290	30-05-78 11-10-79
EP-A- 0083826	20-07-83	None	

120 100 100 100

For more details about this annex: see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/81

## 第1頁の続き

⑤Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

C 08 J	5/18			7310-4F
C 08 L	23/00	KEA		7107-4J
	67/02	KJQ		8933-4J
	77/00	KKQ	C	7038-4J
		KKU	A	7038-4J
		KKV	B	7038-4J

優先権主張

⑥1988年3月12日⑥イギリス(GB)⑥8805931

⑥1988年3月22日⑥イギリス(GB)⑥8806752

⑥1988年7月1日⑥イギリス(GB)⑥8815699.7

⑦発明者

ニコラス ジェイムス ウイリアム

イギリス国、オーエツクス12 9エツクスアール オツクスフオードシエア, ウオンテイジ, セグスバリーロード 12

⑦発明者

ロビンソン メルビン エドワード リデル

イギリス国、オーエツクス12 オーエヌキユー オツクスフオードシエア, ウオンテイジ, グローブ, フェアフィールド クローズ 26